

Requested Patent: WO9845217A1

Title:

PROCESS FOR MANUFACTURING SURFACE-SEALED HOLLOW GLASS  
CONTAINERS ;

Abstracted Patent: WO9845217 ;

Publication Date: 1998-10-15 ;

Inventor(s):

FICKLER ALOIS (DE); JENKNER PETER (DE); BUCHMAYER GERD (DE);  
SPEIER PETER (DE); STAEBLER ELMAR (DE); LOMOELDER RAINER (DE) ;

Applicant(s):

SIVENTO CHEM RHEINFELDEN GMBH (DE); FICKLER ALOIS (DE); JENKNER  
PETER (DE); OBERLAND GLAS (DE); BUCHMAYER GERD (DE); SPEIER  
PETER (DE); STAEBLER ELMAR (DE); LOMOELDER RAINER (DE) ;

Application Number: WO1998EP01838 19980328 ;

Priority Number(s): DE19971014020 19970404; DE19981009033 19980304 ;

IPC Classification: C03C17/34 ; C03C17/42 ;

Equivalents:

AU7042398, DE19809033, EP0914303 (WO9845217), B1, JP2000512258T

ABSTRACT:

A process for manufacturing surface-sealed hollow glass containers is characterised in that during the manufacturing process the hollow glass containers are coated with a water-based, silane-containing cold treatment product at the outlet area of the cooling furnace arranged after a machine for manufacturing hollow glass containers, and in that a second layer of a water-based cold treatment product which contains the following components is applied on said first layer: (I) a water-based organopolysiloxane-containing composition produced from alkoxysilanes bearing a functional group and alkoxysilanes selected among trialkoxysilanes, dialkoxysilanes and tetra-alkoxysilanes; and (II) a silicon-free component selected among waxes, partial fatty acid esters, fatty acids and/or surfactants. The thus produced hollow glass containers have an increased continued use resistance.

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : <b>C03C 17/34, 17/42</b>		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 98/45217</b>
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 15. Oktober 1998 (15.10.98)	
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/01838		(81) Bestimmungsstaaten: AU, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 28. März 1998 (28.03.98)			
(30) Prioritätsdaten: 197 14 020.3 4. April 1997 (04.04.97) DE 198 09 033.1 4. März 1998 (04.03.98) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SIVENTO CHEMIE RHEINFELDEN GMBH [DE/DE]; Friedrich- strasse 48, D-79618 Rheinfelden (DE). OBERLAND GLAS AG [DE/DE]; Oberlandstrasse 15, D-88410 Bad Wurzach (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): JENKNER, Peter [AT/DE]; Friedrich-Ebert-Strasse 8/22, D-79618 Rheinfelden (DE). LOMÖLDER, Rainer [DE/DE]; Gigasstrasse 40b, D-48158 Münster (DE). SPEIER, Peter [DE/DE]; Hammkamp 13, D-45768 Marl (DE). STÄBLER, Elmar [DE/DE]; Ravens- burger Strasse 52, D-88410 Bad Wurzach (DE). FICKLER, Alois [DE/DE]; Weilbach, D-87772 Pfaffenhausen (DE). BUCHMAYER, Gerd [DE/DE]; Espenweg 26, D-88410 Bad Wurzach (DE).			
(54) Title: PROCESS FOR MANUFACTURING SURFACE-SEALED HOLLOW GLASS CONTAINERS			
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG OBERFLÄCHENVERSIEGELTER HOHLGLASBEHÄLTER			
(57) Abstract			
<p>A process for manufacturing surface-sealed hollow glass containers is characterised in that during the manufacturing process the hollow glass containers are coated with a water-based, silane-containing cold treatment product at the outlet area of the cooling furnace arranged after a machine for manufacturing hollow glass containers, and in that a second layer of a water-based cold treatment product which contains the following components is applied on said first layer: (I) a water-based organopolysiloxane-containing composition produced from alkoxysilanes bearing a functional group and alkoxysilanes selected among trialkoxysilanes, dialkoxysilanes and tetra-alkoxysilanes; and (II) a silicon-free component selected among waxes, partial fatty acid esters, fatty acids and/or surfactants. The thus produced hollow glass containers have an increased continued use resistance.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Ein Verfahren zur Herstellung oberflächenversiegelter Hohlglasbehälter ist dadurch gekennzeichnet, daß im Herstellungsprozeß im Bereich des Austritts des Kühllofens, der einer Maschine zur Herstellung von Hohlglasbehältern nachgeordnet ist, eine Beschichtung der Hohlglasbehälter mittels eines wasserbasierenden Kaltendvergütungsmittels erfolgt, das ein Silan enthält, wobei auf diese erste Schicht anschließend eine zweite Schicht eines wasserbasierenden Kaltendvergütungsmittels aufgebracht wird, das folgende Komponenten enthält: I) eine wasserbasierende organopolysiloxanhaltige Zusammensetzung, hergestellt aus Alkoxysilanen, die eine funktionelle Gruppe tragen, und Alkoxysilanen, die ausgewählt sind aus Trialkoxysilanen, Dialkoxysilanen und Tetraalkoxysilanen, und II) eine siliciumfreie Komponente, ausgewählt aus einem Wachs, einem partiellen Fettsäureester, einer Fettsäure und/oder einem Tensid. Die so hergestellten Hohlglasbehälter weisen eine gesteigerte Dauergebrauchsfestigkeit auf.</p>			

# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Letland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Herstellung oberflächenversiegelter Hohlglasbehälter

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung oberflächenversiegelter Hohlglasbehälter mit Hilfe spezieller Kaltendvergütungsmittel.

5

Es ist bekannt, im Herstellungsprozeß der Hohlglasbehälter diese einer Oberflächenbehandlung zu unterziehen, mit der äußere Schäden, wie Mikrorisse, überdeckt und weitere Schäden minimiert werden sollen. So wird bereits unmittelbar nach der Produktionsmaschine die sogenannte Heißendvergütung auf die 500 bis 550 °C heiße Glasoberfläche als dünne Schicht  
10 aufgebracht. Hierbei handelt es sich insbesondere um Titan- und Zinnchloride. Diese erzeugen auf den Glasoberflächen eine Titan- oder Zinndioxidschicht, wobei das freiwerdende Chlor in das Abgas übergeht. Die Aufbringung des Heißendvergütungsmittels erfolgt durch Bedampfung oder Sprüherstäubung.

15 Nach der Heißendvergütung durchlaufen die Hohlglasbehälter einen Kühllofen, in dem sie zur Vermeidung von schädlichen Spannungen langsam abgekühlt werden.

Am sogenannten Austragsende des Kühllofens werden die zuvor heißendvergüteten Hohlglasbehälter entweder mittels Bedampfung oder durch Sprüherstäubung kaltendvergütet.  
20 Dadurch entsteht die für den weiteren Ablauf in der Glashütte und im Abfüllbetrieb notwendige Glätte.

Die häufigsten Substanzen, die als Kaltendvergütungsmittel Verwendung finden, sind Tenside, Fettsäureprodukte, partielle Fettsäureester, Esterwachseemulsionen und unterschiedliche  
25 Polyethylen-Dispersionen.

Ein Beschichtungsverfahren, bei dem zuerst eine Heißendvergütung durchgeführt wird und anschließend als Kaltendvergütungsmittel ein Olefinpolymerisat, ein Polyurethan, ein Polystyrol oder ein Essigsäuresalz eines Alkylamins aufgesprüht wird, ist aus der DE-PS 12 91 448  
30 bekannt. Die so beschichteten Flaschen genügen jedoch nicht allen Anforderungen.

Eine gewisse Verbesserung der Kratzfestigkeit wird erzielt, wenn die als Kaltendvergütungsmittel aufgesprühte Polyethylen-Dispersion zusätzlich ein Silan enthält (US-

PSS 3 438 801, 3 801 361, 3 873 352, 4 130 677, 4 374 879; EP-A-0 146 142). Das Eigenschaftsniveau reicht jedoch noch nicht für alle Anwendungen aus.

5 Eine weitere Entwicklung des Standes der Technik ging dahin, als Kaltendvergütung zuerst die Lösung oder Dispersion eines Silans und anschließend eine weitere Komponente wie z. B. eine Polyethyldispersion aufzusprühen. Hier sei auf die US-PSS 3 438 801, 4 130 677, 4 304 802, 5 567 235 (entspricht der WO-A-95/00259) sowie auf die EP-A-0 146 142 und die EP-A-0 478 154 hingewiesen.

10 Darüber hinaus ist es bekannt, daß eine Kaltendvergütung auch mit einem Polysiloxan durchgeführt werden kann (US-PS 4 985 286; DE-A-31 44 457).

15 Trotz der beschriebenen Vergütungen, die zwar eine gute Basisfestigkeit der Glasbehälter gewährleisten, nimmt diese jedoch im weiteren Produktionsprozeß und dem anschließenden Gebrauch der Behälter rapide ab. Ursachen für diesen Festigkeitsverlust sind Mikrobeschädigungen, die unvermeidbar während der Formgebung und dem anschließenden Heißendtransport der Glasbehälter entstehen und je nach Beschädigungsgrad, Beschädigungsposition und Behälterbelastung als potentielle Bruchauslöser wirken können.

20 Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, derartige Mikrobeschädigungen noch im Herstellungsprozeß unschädlich zu machen.

25 Eine weitere Aufgabe besteht darin, die Hohlkörper bei der anschließenden Handhabung, d. h. auf dem Transportband, beim Abpacken, beim Versand und beim Befüllen, gegen mechanische Einwirkungen auf die Oberfläche unempfindlicher zu machen.

Ein weiterer wesentlicher Gesichtspunkt ist der, daß die Hohlkörper gegenüber dem Stand der Technik eine verbesserte Dauergebrauchsfestigkeit aufweisen sollten. So sollten insbesondere Mehrwegflaschen für kohlensäurehaltige Getränke auch nach vielen Rückläufen noch eine  
30 ausreichend hohe Festigkeit und insbesondere Innendruckfestigkeit aufweisen.

Zusätzlich sollten die Hohlglasbehälter eine verbesserte chemische Resistenz aufweisen, insbesondere gegenüber Wasser und Waschlaugen.

Darüber hinaus sollten die Trocken- und die Naßkratzfestigkeit gesteigert und die Durchkratzeigenschaften verbessert werden.

5 Insgesamt sollten die mechanischen Eigenschaften gegenüber dem Stand der Technik so verbessert werden, daß bei gleicher Festigkeit das Behältergewicht reduziert werden kann.

Die mechanischen Eigenschaften sollten gegenüber dem Stand der Technik weiterhin so verbessert werden, daß bei gleicher Endfestigkeit auf eine Heißendvergütung verzichtet werden kann.

10

Gegenüber der üblicherweise durchgeführten Vergütung sollte eine verbesserte Etikettierung, auch mit herkömmlichen Leimen, möglich sein.

15 Diese Verbesserungen sollten mit einem möglichst einfachen Verfahren erzielt werden, das in üblichen Produktionsanlagen ohne nennenswerte zusätzliche Investitionskosten durchgeführt werden kann. Insbesondere sollte hierbei die Notwendigkeit eines Curingschrittes vermieden werden, da dies höhere Investitions- und Verfahrenskosten bedeuten würde.

20 Insgesamt sollte die erfindungsgemäße Wirkung unmittelbar nach Durchführung der Verfahrensmaßnahme eintreten, d. h. ohne nennenswerte Wartezeit, so daß die Schutzwirkung beim anschließenden Weitertransport auf dem Band ohne Verzögerung auftritt.

25 Zur Lösung dieser Aufgaben wird ein Verfahren zur Herstellung oberflächenversiegelter Hohlglasbehälter vorgeschlagen, bei dem im Herstellungsprozeß im Bereich des Austritts des Kühlofens, der einer Maschine zur Herstellung von Hohlglasbehältern nachgeordnet ist, eine Beschichtung der Hohlglasbehälter mittels eines wasserbasierenden Kaltendvergütungsmittels erfolgt, das ein Trialkoxysilan, ein Dialkoxysilan und/oder ein Tetraalkoxysilan beziehungsweise deren Hydrolyse- und/oder Kondensationsprodukte enthält, dadurch gekennzeichnet,

30 daß auf diese erste Schicht anschließend eine zweite Schicht eines wasserbasierenden Kaltendvergütungsmittels aufgebracht wird, das folgende Komponenten enthält:

- I. Eine wasserbasierende organopolysiloxanhaltige Zusammensetzung, hergestellt aus

- a) Q Molen eine funktionelle Gruppe tragender Alkoxysilane der allgemeinen Formel  

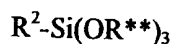
$$A-Si(R^1)_y(OR^*)_{3-y}$$

I

und

- b) M Molen Alkoxysilane, ausgewählt aus

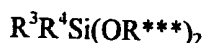
- 5      α) Trialkoxysilanen der allgemeinen Formel



II

und/oder

- β) Dialkoxysilanen der allgemeinen Formel

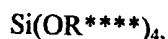


III

10

und/oder

- γ) Tetraalkoxysilanen der allgemeinen Formel



IV

wobei A einen Substituenten bedeutet, der mindestens eine direkt oder über einen  
 aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit Silicium verbundene Amino-,  
 15      Alkylamino-, Dialkylamino-, Amido-, Epoxy-, Acryloxy-, Methacryloxy-, Cyano-,  
 Isocyanato-, Ureido-, Thiocyanato-, Mercapto-, Sulfan- oder Halogengruppe besitzt,  
 $R^1$  = Methyl, Ethyl oder A (wie vorstehend definiert),

y = 0 oder 1,

20       $R^*$ ,  $R^{**}$ ,  $R^{***}$  und  $R^{****}$  sind unabhängig voneinander eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-  
 Atomen oder eine entsprechende Alkylgruppe, die mit einem  
 Alkyl[(poly)ethylenglykol]-Rest substituiert ist,

$R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  sind unabhängig voneinander eine Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkyl-,  
 Cycloalkenyl- oder aromatische Gruppe mit jeweils maximal 18 C-Atomen oder eine  
 25      derartige Gruppe, die teil- oder perfluoriert und/oder mit Alkyloxy- und/oder mit  
 Aryloxygruppen substituiert ist,

im molaren Verhältnis  $0 \leq M/Q \leq 20$ ,

## II. Eine siliciumfreie Komponente, ausgewählt aus

30

- a) einem Wachs und/oder  
 b) einem partiellen Fettsäureester und/oder  
 c) einer Fettsäure und/oder  
 d) einem Tensid;

weiterhin gekennzeichnet dadurch,  
daß das wasserbasierende Kaltendvergütungsmittel, das als zweite Schicht aufgebracht wird,  
einen Trockensubstanzanteil von 0,1 bis 10 Gew.-% besitzt, wobei, bezogen auf  
Trockensubstanzen, das Gewichtsverhältnis der organopolysiloxanhaltigen Zusammensetzung I  
5 zur siliciumfreien Komponente II 0,05 : 1 bis 20 : 1 beträgt.

Gegenstand der Erfindung sind darüber hinaus auch die gemäß diesem Verfahren hergestellten  
Hohlglasbehälter.

10 Hohlglasbehälter im Sinne dieser Erfindung sind grundsätzlich jede Art von Verpackungsglas,  
beispielsweise Flaschen, Konservengläser, Ampullen, Tablettenröhrchen oder Flacons.

Auf die Oberflächen der frisch hergestellten Hohlglasbehälter kann, falls gewünscht, im Bereich  
des Eintritts des Kühlofens ein an sich bekanntes sogenanntes Heißendvergütungsmittel nach  
15 jedem Verfahren des Standes der Technik aufgebracht werden. Angesichts der erfindungsgemäß  
erzielten enormen Steigerung der Gebrauchsfestigkeit kann aber auch auf die Heißendvergütung  
verzichtet werden, was nicht nur kostengünstiger ist, sondern auch durch Emissionsreduzierung  
einen ökologischen Vorteil bietet. Darüber hinaus erhält man bei Fortfall der Heißendvergütung  
verbesserte Produktionsbedingungen bei der Glasbehälterherstellung durch zusätzlichen  
20 Freiraum, wie Verlängerung der Maschinenbandkühlung, der Seitenkühlung, besseren Zugriff,  
Installationsmöglichkeit für Heißendinspektionsmaschinen usw.

Als Silan der ersten Schicht kann jede Verbindung eingesetzt werden, die unter die  
nachfolgenden Formeln I bis IV fällt, beispielsweise jedes der weiter unten genannten Silane.  
25 Selbstverständlich können hierbei auch Mischungen verwendet werden.

Dieses Silan bzw. diese Mischung kann in wäßriger Lösung (homogen oder kolloidal) oder als  
Emulsion, sofern diese stabil ist, verwendet werden. Die Konzentration richtet sich nach den  
anwendungstechnischen Erfordernissen und ist daher keinen grundsätzlichen Beschränkungen  
30 unterworfen. Sie kann beispielsweise maximal 20%ig, maximal 15%ig, maximal 10%ig, maximal  
7,5%ig, maximal 5%ig, maximal 3%ig, maximal 2%ig, maximal 1%ig oder maximal 0,8%ig sein.  
Der Mindestgehalt beträgt beispielsweise 0,05 %, 0,1 %, 0,2 % oder 0,3 %. Alle  
Prozentangaben beziehen sich hier sowie im folgenden auf Gewichtsprocente.



In einer bevorzugten Ausführungsform werden diese Silane als Hydrolyse- und/oder Kondensationsprodukt eingesetzt, besonders bevorzugt als wasserbasierende organopolysiloxanhaltige Zusammensetzung, wie sie weiter unten als Komponente I der zweiten Schicht charakterisiert ist.

5

Das wasserbasierende Kaltendvergütungsmittel der ersten Schicht kann gegebenenfalls bis zu 10 Gew.-% organische Cosolventien enthalten, was jedoch weniger bevorzugt ist. Es kann darüber hinaus zusätzlich ein herkömmliches Vergütungsmittel in üblicher Menge enthalten, beispielsweise ein Wachs, einen partiellen Fettsäureester, eine Fettsäure, ein Tensid, ein Polyacrylat, ein Epoxidharz oder eine beliebige Mischung hiervon. Geeignete Wachse, partielle Fettsäureester, Fettsäuren und Tenside sind weiter unten genauer erläutert. Geeignete Obergrenzen, bezogen auf den Trockensubstanzanteil, sind beispielsweise 5 %, 4 %, 3 %, 2 %, 1 %, 0,8 %, 0,6 %, 0,5 %, 0,4 %, oder 0,3 %, während als geeignete Untergrenzen beispielsweise 0,01 %, 0,03 %, 0,05 % oder 0,1 % genannt sein sollen.

15

Das Kaltendvergütungsmittel der ersten Schicht wird auf die Oberfläche der Hohlglasbehälter in herkömmlicher Weise aufgebracht, wie Sprühen, Tauchen oder Aufrollen, wobei der Temperaturbereich der Glasoberfläche etwa 30 bis 150 °C, besser etwa 50 bis 130 °C, bevorzugt etwa 70 bis 110 °C und besonders bevorzugt 80 bis 100 °C beträgt. Anschließend läßt man die aufgetragene Schicht trocknen, bevor die zweite Schicht aufgetragen wird. Bei der Verfahrenstemperatur werden hierzu in der Regel etwa eine bis mehrere Sekunden benötigt.

20

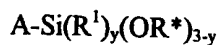
Zum Erzielen höchster Festigkeitswerte kann die erste Schicht nach dem Trocknen zusätzlich einem Curingschritt unterworfen werden, etwa durch Erhitzen auf Temperaturen zwischen 50 und 250 °C, vorzugsweise zwischen 120 und 220 °C, wobei im unteren Temperaturbereich eine Heizdauer von mehreren Stunden nötig sein kann, während im oberen Temperaturbereich eine Heizdauer von wenigen Sekunden ausreichend ist. Um den Verfahrensablauf zu vereinfachen, wird jedoch bevorzugt ohne Curingschritt gearbeitet.

25

Auf die erste Schicht wird anschließend eine zweite Schicht aufgetragen, die im folgenden näher erläutert werden soll.

30

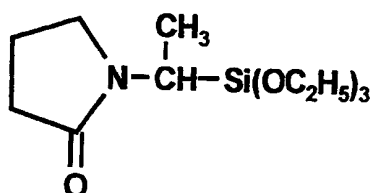
Das eine funktionelle Gruppe tragende Alkoxysilan der allgemeinen Formel



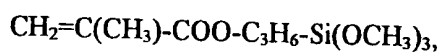
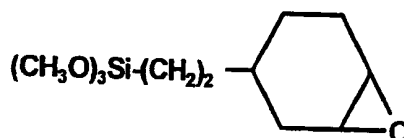
I

kann beispielsweise aus folgenden Verbindungen ausgewählt werden:

- 3-Aminopropyl-trimethoxysilan, 3-Aminopropyl-triethoxysilan, 3-Pyrrolidinopropyl-trimethoxysilan, N-Methyl-3-aminopropyl-trimethoxysilan, 3-Aminopropyl-methyl-diethoxysilan, N-Aminoethyl-3-aminopropyl-trimethoxysilan, N-(Benzylaminoethyl)-3-aminopropyl-trimethoxysilan, p-Anilino-triethoxysilan, 4-Aminobutyl-methyl-diethoxysilan,  $(CH_3O)_3Si-C_3H_6-NH-C_2H_4-NH-C_2H_4-NH_2$ ,



- 10 3-Glycidyloxypropyl-trimethoxysilan,



- 15  $CH_2=CH-COO-C_3H_6-Si(OC_2H_5)_3$ , 3-Cyanopropyl-trimethoxysilan, 3-Cyanopropyl-triethoxysilan, 3-Isocyanatopropyl-triethoxysilan, Ureidopropyl-trimethoxysilan, 3-Thiocyanatopropyl-trimethoxysilan, 3-Mercaptopropyl-trimethoxysilan, 3-Mercaptopropyl-triethoxysilan, 3-Mercaptopropyl-methyl-dimethoxysilan, 4-Mercaptobutyl-trimethoxysilan, 6-Mercaptohexyl-trimethoxysilan, 3-Chloropropyl-trimethoxysilan und  $(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3-S_4-(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$ .

Als Trialkoxysilan der allgemeinen Formel



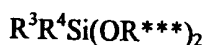
II

sind beispielsweise folgende Verbindungen geeignet:

- 25 Methyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Ethyltrimethoxysilan, Ethyltriethoxysilan, n-Propyltriethoxysilan, n-Butyltrimethoxysilan, i-Butyltrimethoxysilan, Octyltriethoxysilan, Hexadecyltrimethoxysilan, Stearyltrimethoxysilan, Cyclohexyl-trimethoxysilan,

Cyclohexenylethyl-triethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan, Phenyltriethoxysilan,  
 Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyl-tris(2-methoxy-ethoxy)silan,  
 Allyltrimethoxysilan, Allyltriethoxysilan,  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  
 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{n-C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ , n-  
 5  $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$  und  $\text{n-C}_{10}\text{F}_{21}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$ .

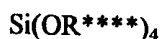
Geeignete Dialkoxysilane der allgemeinen Formel



III

sind beispielsweise Dimethyldimethoxysilan, Dimethyldiethoxysilan, Diethyldimethoxysilan,  
 10 Methyl-i-butyl-diethoxysilan, Cyclohexyl-methyl-dimethoxysilan, Diphenyldimethoxysilan,  
 Diphenyldiethoxysilan, Methyl-phenyl-dimethoxysilan und  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ .

Als Tetraalkoxysilan der allgemeinen Formel



IV

15 sind beispielsweise folgende Verbindungen geeignet:

Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Tetra(n-propoxy)silan, Tetra(i-propoxy)silan und Tetra(n-butoxy)silan.

Im Gemisch der Silane I bis IV sind durchschnittlich pro Siliciumatom bevorzugt mindestens 2,4  
 20 Alkoxygruppen  $\text{OR}^*$ ,  $\text{OR}^{**}$ ,  $\text{OR}^{***}$  bzw.  $\text{OR}^{****}$ , besonders bevorzugt mindestens 2,5  
 Alkoxygruppen und ganz besonders bevorzugt mindestens 2,6 Alkoxygruppen enthalten. Hiermit  
 kann gewährleistet werden, daß die entstehenden organopolysiloxanhaltigen  
 Zusammensetzungen ausreichend wasserlöslich sind. In Abhängigkeit von den Substituenten A  
 und  $\text{R}^1$  bis  $\text{R}^4$  können jedoch auch unterhalb des bevorzugten Mindestwertes von 2,4 ausreichend  
 25 wasserlösliche Systeme erhalten werden. Hier kann der Fachmann auf seine Erfahrungen  
 zurückgreifen und geeignete Systeme gegebenenfalls durch einfache Routineversuche auffinden.

Die wasserbasierende organopolysiloxanhaltige Zusammensetzung (Komponente I) kann aus den  
 Monomeren der Formeln I bis IV durch Mischen der Silanzusammensetzung mit Wasser und  
 30 Stehenlassen bei Raumtemperatur über mindestens 3 Stunden hergestellt werden. Hierbei sollten  
 pro Mol der eingesetzten Alkoxysilane mindestens 0,5 Mol und bevorzugt mindestens 1 Mol  
 Wasser verwendet werden. Man kann auch von vorneherein die gesamte Wassermenge, die im  
 anwendungsfertigen Kaltendvergütungsmittel enthalten ist, zusetzen. Während der Reifezeit

findet eine Vorkondensation zu oligomeren Strukturen statt. Hierbei kann ohne weiteres die siliciumfreie Komponente II bereits zu Anfang zugesetzt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform läßt man die Mischung der Silanzusammensetzung mit  
5 Wasser (und gegebenenfalls der Komponente II) mindestens 4 Stunden und besonders bevorzugt mindestens 6 Stunden bei Raumtemperatur (ca. 20 °C) stehen.

Bei höheren oder tieferen Temperaturen muß die Reifezeit entsprechend angepaßt werden. Hierbei kann man sich der Faustregel bedienen, daß eine Temperaturerhöhung um 10 °C in etwa  
10 eine Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit mit sich bringt.

Die wasserbasierende organopolysiloxanhaltige Zusammensetzung kann aber auch hergestellt werden durch Versetzen der Silanzusammensetzung gemäß den allgemeinen Formeln I bis IV mit 0,5 bis 30 Molen Wasser pro Mol der eingesetzten Alkoxysilane und Entfernen des bei der  
15 Umsetzung entstandenen Alkohols durch Destillation. Geeignete Verfahren sowie einige der bei der Reaktion entstehenden oligomeren Strukturen sind in der DE-OS 44 43 824 und der DE-OS 44 43 825 offenbart, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird.

Die entstandene Zusammensetzung kann homogen oder kolloidal sein. Auch eine Emulsion kann  
20 erfindungsgemäß verwendet werden, sofern diese stabil ist. Die einzige Grundvoraussetzung, die erfüllt sein muß, ist die, daß während der Gebrauchsdauer keine Ausfällungen entstehen.

Bevorzugt stehen die Alkoxysilane der Formeln II bis IV und die funktionellen Alkoxysilane der Formel I miteinander im Verhältnis  $0 \leq M/Q \leq 12$ , besonders bevorzugt im Verhältnis  $0,02 \leq$   
25  $M/Q \leq 7$  und ganz besonders bevorzugt im Verhältnis  $0,1 \leq M/Q \leq 4$ .

Die siliciumfreie Komponente (Komponente II) wirkt als Synergist zur Erzielung besonders hoher Festigkeitswerte.

30 Das als Komponente II verwendete Wachs wird als wäßrige Dispersion eingesetzt. Grundsätzlich kann hierbei jedes in Wasser dispergierbare Wachs verwendet werden.

Natürliche Wachse und synthetische Wachse sind gleichermaßen geeignet. Als natürliche Wachse

können sowohl rezente Wachse wie z. B. Bienenwachs, Carnaubawachs oder Candelillawachs als auch fossile Wachse wie z. B. Montanwachs oder dessen Derivate oder Petroleumwachse (sowohl Paraffinwachse als auch Mikrowachse) verwendet werden.

- 5 Geeignete synthetische Wachse sind z. B. Fischer-Tropsch-Wachse, Polyolefinwachse wie Polyethylenwachs, Polypropylenwachs, Polyisobutylenwachs, ferner Esterwachs (z. B. Stearinsäureester von Ethylenglykol, Diethylenglykol, Polyethylenglykol, 1.4-Butandiol oder Glycerintristearat), Amidwachse (z. B. N, N'-Distearoylethylendiamin), Polyethylenglykolwachs und Polypropylenglykolwachs.

10

Unpolare Wachse wie Petroleumwachse, Fischer-Tropsch-Wachse und Polyolefinwachse können zum Zweck besserer Dispergierbarkeit in oxidierter Form eingesetzt werden. Derartige Wachsoxide sind seit langem Stand der Technik.

- 15 Selbstverständlich können auch Mischungen verschiedener Wachse verwendet werden.

Hinsichtlich genauerer Einzelheiten sei auf Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 28, pp. 103 - 163, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1996, verwiesen.

- 20 Bevorzugt wird im Rahmen der Erfindung ein Polyethylenwachs (im folgenden als „Polyethylen“ bezeichnet) eingesetzt. Das verwendete Polyethylen hat im allgemeinen ein zahlenmittleres Molekulargewicht  $M_n$  im Bereich von 400 bis 20000. Bevorzugt wird ein Polyethylen mit einem  $M_n$  im Bereich von 500 bis 15000 und besonders bevorzugt mit einem  $M_n$  im Bereich von 1000 bis 8000 eingesetzt. Das Polyethylen kann durch thermischen und ggf. radikalischen Abbau von  
25 höhermolekularem Polyethylen oder auch durch Polymerisation von Ethylen, entweder radikalisch oder mittels eines Übergangsmetallkatalysators, hergestellt werden.

- Das Polyethylen kann in gewissem Ausmaß Verzweigungen besitzen, die auch im Falle von Kurzkettenverzweigung durch die Mitverwendung von olefinischen Comonomeren wie Propen,  
30 Buten-(1) oder Hexen-(1) hervorgerufen sein können.

Um eine Dispersion herzustellen, die für die Kaltendvergütung geeignet ist, geht man üblicherweise von anoxidiertem Polyethylen aus, welches ggf. zusätzlich verestert und/oder verseift

wurde. Hiervon ist eine Vielzahl von Typen im Handel erhältlich.

Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, Copolymerisate einzusetzen, die aus mehr als 50 Mol-% Ethylen und weniger als 50 Mol-% eines polaren Monomeren aufgebaut sind, beispielsweise  
5 Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachse oder Copolymerisate aus Ethylen und Acrylsäure.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von dispergierfähigem Polyethylen besteht darin, Polyethylen in der Schmelze mit einem ungesättigten polaren Monomeren zu pfpfen, beispielsweise mit Maleinsäureanhydrid. Hierzu ist im allgemeinen die Zugabe eines  
10 Radikalstarters sinnvoll.

Aus dem so modifizierten Polyethylen kann, ggf. nach weiterer Modifizierung, nach üblichen Methoden eine nichtionogene, anionogene oder kationogene Dispersion hergestellt werden, wobei normalerweise Tenside als Emulgatoren zugesetzt werden.  
15

Der als Komponente II verwendete partielle Fettsäureester kann jeder Typ sein, der üblicherweise für die Kaltendvergütung eingesetzt wird. Als Beispiele seien Glycerinmonoacetat, Glycerinmonostearat, Glycerindistearat sowie gemischte partielle Ester von Mannit mit Stearinsäure und Palmitinsäure genannt.  
20

Geeignete als Komponente II verwendete Fettsäuren haben die Struktur  $R\text{-COOH}$ , wobei R ein Rest mit 10 bis 22 C-Atomen ist und geradkettig oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt sein kann. Als Beispiele seien Ölsäure, Stearinsäure, Palmitinsäure und Laurylsäure genannt.

25 Als Komponente II geeignete Tenside können anionisch, kationisch oder nichtionisch sein. Als anionische Tenside finden beispielsweise Alkalisalze oder Ammoniumsalze von Fettsäuren Verwendung, die mindestens ca. 10 C-Atome enthalten und gesättigt oder ungesättigt sein können. Als Ammoniumsalze sind hierbei Morpholiniumsalze sowie Mono-, Di- oder Triethanolammoniumsalze besonders geeignet. Wegen der lebensmittelrechtlichen  
30 Unbedenklichkeit, der guten biologischen Abbaubarkeit sowie der guten anwendungstechnischen Eigenschaften wird insbesondere Kaliumoleat verwendet. Andere geeignete anionische Tenside sind beispielsweise Alkalimetallsalze der Sulfatester von  $C_8$ - bis  $C_{10}$ -Fettalkoholen oder Alkalimetallsalze der Sulfonsäuren von aliphatischen  $C_{12}$ - bis  $C_{20}$ -Kohlenwasserstoffen.

Als kationische Tenside können beispielsweise Verbindungen des Typs  $(\text{RNH}_3)^+\text{CH}_3\text{COO}^-$  oder  $(\text{RNH}_3)^+\text{Cl}^-$  eingesetzt werden, wobei R ein Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 20 C-Atomen ist. Andere geeignete Ammoniumsalze sind beispielsweise Acetate oder Chloride von  $[\text{RN}(\text{CH}_3)_3]^+$  oder  $[\text{R}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]^+$ , wobei R ebenfalls ein  $\text{C}_8$ - bis  $\text{C}_{20}$ -Alkyl- oder Aralkylrest ist.

5

Nichtionische Tenside sind beispielsweise Polyoxyethylenglycerinfettsäureester, Alkylphenoethoxylate mit 5 bis 30, insbesondere mit 6 bis 12 Ethylenoxidgruppen, beispielsweise Octylphenoxy-polyethoxyethanol, Veresterungsprodukte von Fettsäuren, die 7 bis 22 C-Atome enthalten, mit Polyethylenglykol, z. B. von Stearinsäure oder Ölsäure mit PEG-40, Addukte von Ethylenoxid und  $\text{C}_8$ - bis  $\text{C}_{20}$ -Alkoholen oder Addukte von Ethylenoxid mit  $\text{C}_8$ - bis  $\text{C}_{20}$ -Alkylaminen.

10

15

Grundsätzlich kann auch jedes andere, hier nicht aufgeführte Tensid verwendet werden. Einschränkungen bestehen nur insofern, als das Tensid physiologisch möglichst unbedenklich sowie einigermaßen biologisch abbaubar sein sollte.

20

25

Selbstverständlich kann die Komponente II auch eine Mischung verschiedener Substanzen sein, etwa von Wachs und Tensid, Wachs, Fettsäure und Tensid, partiellem Fettsäureester und Fettsäure oder jede beliebige andere Kombination.

Das erfindungsgemäß verwendete Beschichtungsmittel ist ein verdünntes wäßriges System mit einem Trockensubstanzanteil von vorzugsweise 0,1 - 8 Gew.-%, besser von 0,1 - 6 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,2 - 5 Gew.-% und insbesondere von 0,5 - 3 Gew.-%. Das wäßrige System kann gegebenenfalls bis zu 10 Gew.-% organische Cosolventien enthalten, was jedoch weniger bevorzugt ist. Das Gewichtsverhältnis der Trockensubstanzen der organopolysiloxanhaltigen Zusammensetzung (Komponente I) zur siliciumfreien Komponente II beträgt hierbei 0,05 : 1 bis 20 : 1, bevorzugt 0,05 : 1 bis 5 : 1 und besonders bevorzugt 0,1 : 1 bis 2 : 1.

30

Darüber hinaus wird bevorzugt, daß die organopolysiloxanhaltige Zusammensetzung im gebrauchsfertigen Beschichtungsmittel als Trockensubstanz maximal zu 5 Gew.-%, besser maximal zu 3 Gew.-%, bevorzugt zu 0,03 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 0,05 bis 1 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zu 0,1 bis weniger als 1 Gew.-% enthalten ist. Für die

übliche Praxis sind Konzentrationen von maximal 0,8 Gew.-% an Komponente I meist vollkommen ausreichend.

5 Unter der Trockensubstanz der wasserbasierenden, polysiloxanhaltigen Zusammensetzung wird definitionsgemäß der nach Lagerung einer definierten Menge (ca. 1 g) in einer Einwegschale für 1 h bei 125 °C im Trockenschrank verbleibende, feste Anteil verstanden. Zur gravimetrischen Analyse wird die Einwegschale nach Beendigung des Trockenvorganges 20 Minuten in einem Exsikkator auf Raumtemperatur abgekühlt und auf einer Analysenwaage auf 1 mg genau zurückgewogen.

10

Die wäßrige Zusammensetzung, die die Komponenten I und II enthält, kann wahlweise gleich in gebrauchsfertiger Konzentration hergestellt werden oder auch zunächst als Konzentrat, das dann vor der Verwendung mit Wasser verdünnt wird.

15 Die Schicht des Kaltendvergütungsmittels wird auf die Oberfläche der Hohlglasbehälter in herkömmlicher Weise aufgebracht, wie Sprühen, Tauchen oder Aufrollen. Die Auftragung des Kaltendvergütungsmittels erfolgt im Temperaturbereich der Glasoberflächen von etwa 30 bis 150 °C, bevorzugt von etwa 70 bis 110 °C und besonders bevorzugt von 80 bis 100 °C.

20 Die behandelten Hohlglasbehälter sind sofort nach der Behandlung gegen mechanische Beschädigung geschützt, so daß sie unmittelbar weitertransportiert werden können, ohne durch Stoß oder Drängedruck in Mitleidenschaft gezogen zu werden.

25 Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzielten Vorteile sind direkt mit der Morphologie der beiden Schichten verknüpft. Mit Hilfe analytischer Methoden läßt sich über die Schichtdicke hinweg ein Verteilungsprofil der verschiedenen Elemente (d. h. Si, C, O und ggf. N) bestimmen, das typisch für das Verfahren ist. Die erfindungsgemäß erhaltenen Hohlglasbehälter unterscheiden sich somit in diesem Punkt strukturell von den Hohlglasbehältern des Standes der

30 Technik.

Die Erfindung soll im folgenden anhand von Beispielen erläutert werden.



Beispiel 1:

Dieses Beispiel erläutert die Behandlung von heißendvergüteten ( $\text{TiCl}_4$ ) 0,5 ltr NRW-Bierflaschen mit einer festigkeitssteigernden Lösung aus Silan und Wasser und dem anschließenden Auftrag einer silanmodifizierten Polyethyldispersion zur Erzielung einer für das Flaschenhandling im Produktionsbetrieb und beim Abfüller notwendigen Glätte.

## a) Für die 1. Schicht verwendete Lösung:

1580 g Wasser (87,8 mol) werden in einem beheizbaren Rührreaktor (Innenthermometer, Dosiervorrichtung über Tauchrohr, Destilliervorrichtung, Anschluß an Vakuumpumpe) vorgelegt und langsam 540 g 3-Aminopropyltriethoxysilan (2,4 mol) zudosiert, so daß die Temperatur 50 °C nicht überschreitet. Diese Reaktion ist schwach exotherm. Danach thermostatisiert man auf 50 °C und rührt noch weitere 6 Stunden. Nach dieser Zeit ist das Silan vollständig zum entsprechenden Silanol hydrolysiert und in der gebildeten EtOH/ $\text{H}_2\text{O}$ -Mischung gelöst. Danach wird der Hydrolysealkohol bei einem Druck von 100 - 70 mbar und einer Sumpftemperatur von max. 50 °C abdestilliert.

Wenn die Kopftemperatur ca. 48 °C beträgt und das Kopfprodukt nur noch  $\text{H}_2\text{O}$  enthält, wird die Destillation beendet und das Produkt durch Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}$  auf ein Gewicht von 1980 g eingestellt.

5 Gew.-Teile dieser Lösung werden mit 95 Gew.-Teilen Wasser gemischt. Diese Mischung kann nun direkt verwendet werden.

## b) Für die 2. Schicht verwendete Mischung:

2,0 Gew.-Teile einer Polyethyldispersion der Handelsbezeichnung TECOL OG 25 der Fa. Trüb Chemie, Ramsen, Schweiz (Feststoffgehalt 25 %; anionisches Emulgatorsystem) wird mit 97,5 Gew.-Teilen Wasser versetzt. Anschließend werden 0,5 Gew.-Teile 3-Aminopropyltriethoxysilan eingemischt, worauf man 6 Stunden bei Raumtemperatur stehen läßt. Die Mischung ist nun einsatzbereit.

## c) Zum Vergleich:

Standardkaltendvergütung gemäß dem Stand der Technik mit einer Mischung aus 2,0 Gew.-Teilen TECOL OG 25 der Fa. Trüb Chemie, Ramsen, Schweiz und 98,0 Gew.-Teilen Wasser.

- 5 Die Applikation der festigkeitssteigernden Silanlösung erfolgt bei ca. 80 °C Flaschentemperatur, der anschließende Auftrag der silanmodifizierten Polyethylendispersion bei ca. 50 °C. Die Beschichtung erfolgt mit Hilfe eines modifizierten Sprühverfahrens. Für die Versuchsreihen werden jeweils die Innendruckfestigkeiten einer Formnummer am Kühlofenaustrag, nach 1 min und nach 5 min Liniensimulator ermittelt und mit den Innendruckfestigkeiten standardvergüteter
- 10 Flaschen bzw. Flaschen mit silanmodifizierter Polyethylendispersion verglichen. Tabelle 1 zeigt die ermittelten Innendruckfestigkeiten mit dazugehörigen Standardabweichungen, die Fig. 1 stellt die Ergebnisse als Häufigkeitsverteilung dar. In dieser graphischen Darstellung wird deutlich, daß neben der Erhöhung der Innendruckfestigkeit auch eine Vergleichmäßigung der Einzelwerte mit enger Häufigkeitsverteilung erzielt wird. Ausreißer zu niedrigen Festigkeiten
- 15 werden weitestgehend vermieden.

Tabelle 1

<b>Kühlofen</b>	<b>HV/KV</b>	<b>HV/SPL</b>	<b>HV/SL/SPL</b>
Mittelwert [bar]	47,55	51,39	50,81
Standardabweichung [bar]	10,14	8,60	7,72
<b>1 min Liniensimulator</b>	<b>HV/KV</b>	<b>HV/SPL</b>	<b>HV/SL/SPL</b>
Mittelwert [bar]	25,10	27,67	28,51
Standardabweichung [bar]	2,92	2,74	3,52
<b>5 min Liniensimulator</b>	<b>HV/KV</b>	<b>HV/SPL</b>	<b>HV/SL/SPL</b>
Mittelwert [bar]	21,66	25,22	22,68
Standardabweichung [bar]	2,25	2,42	1,79

20

HV: Heißendvergütung (TiCl<sub>4</sub>)

KV: Kaltendvergütung mit der Mischung aus c)

SL: Silanbasierende Lösung aus a)

SPL: Silanmodifizierte Polyethylendispersion aus b)

Beispiel 2:

Dieses Beispiel erläutert die Behandlung von heißendvergüteten ( $\text{TiCl}_4$ ) 0,5 ltr Einweg-Bierflaschen mit einer festigkeitssteigernden Lösung aus Silan und Wasser und dem anschließenden Auftrag einer silanmodifizierten Polyethyldispersion zur Erzielung einer für das Flaschenhandling im Produktionsbetrieb und beim Abfüller notwendigen Glätte.

a) Für die 1. Schicht verwendete Lösung:

5,0 Gew.-Teile 3-Aminopropyltriethoxysilan und 95,0 Gew.-Teile Wasser werden gemischt, worauf man 6 Stunden bei Raumtemperatur stehen läßt. Die Mischung ist nun einsatzbereit.

b) Für die 2. Schicht verwendete Mischung:

Analog zu Beispiel 1 b), jedoch mit 1,5 Gew.-Teilen TECOL OG 25, 98 Gew.-Teilen Wasser und 0,5 Gew.-Teilen 3-Aminopropyltriethoxysilan.

c) Zum Vergleich:

Standardkaltendvergütung analog zu Beispiel 1 c), jedoch mit 1,5 Gew.-Teilen TECOL OG 25 in 98,5 Gew.-Teilen Wasser.

Die Applikation der festigkeitssteigernden Silanlösung erfolgt bei ca. 83 °C Flaschentemperatur, der anschließende Auftrag der silanmodifizierten Polyethyldispersion bei ca. 60 °C. Die Beschichtung erfolgt mit Hilfe eines modifizierten Sprühverfahrens. Für die Versuchsreihen werden jeweils die Innendruckfestigkeiten einer Formnummer am Kühlofenaustrag, nach 1 min, nach 5 min und nach 10 min Liniensimulator ermittelt und mit den Innendruckfestigkeiten standardvergüteter Flaschen verglichen. Tabelle 2 zeigt die ermittelten Innendruckfestigkeiten mit dazugehörigen Standardabweichungen.

Tabelle 2

Kühlofen	HV/KV	HV/SL/SPL
Mittelwert [bar]	41,66	44,87
Standardabweichung [bar]	9,14	7,19

<b>1 min Liniensimulator</b>	<b>HV/KV</b>	<b>HV/SL/SPL</b>
Mittelwert [bar]	18,52	31,15
Standardabweichung [bar]	2,50	6,58
<b>5 min Liniensimulator</b>	<b>HV/KV</b>	<b>HV/SL/SPL</b>
Mittelwert [bar]	12,47	23,64
Standardabweichung [bar]	1,69	3,95
<b>10 min Liniensimulator</b>	<b>HV/KV</b>	<b>HV/SL/SPL</b>
Mittelwert [bar]	13,05	17,94
Standardabweichung [bar]	1,42	2,66

HV: Heißendvergütung ( $\text{TiCl}_4$ )

KV: Kaltendvergütung mit der Mischung aus c)

SL: Silanbasierende Lösung aus a)

SPL: Silanmodifizierte Polyethylen dispersion aus b)

5

### Beispiel 3:

Die folgende Rezeptur führt zu einer organopolysiloxanhaltigen Zusammensetzung, die sich für die Herstellung eines Kaltendvergütungsmittels für die erste Schicht und/oder für die zweite Schicht eignet.

10

Zu einer vorgelegten Mischung von 265,2 g 3-Aminopropyltriethoxysilan (1,2 mol), 88,8 g Propylmethyldimethoxysilan (0,6 mol) und 98,4 g Propyltrimethoxysilan (0,6 mol) werden innerhalb von 10 Minuten 86,4 g Wasser zudosiert. Dabei steigt die Temperatur von 25 °C auf 50 °C. Das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden bei 60 °C gerührt; danach werden 136 g des entstandenen Hydrolysealkohols bei 250 mbar und 45 °C abdestilliert. Anschließend wird eine Mischung aus 274 g Wasser und 72,3 g 84 gew.-%iger wäßriger Ameisensäure innerhalb von 15 Minuten zudosiert; hierbei steigt die Temperatur von 45 °C auf 55 °C. Dann wird innerhalb von ca. 4 Stunden ein Ethanol/Methanol/Wasser-Gemisch abdestilliert (200 - 133 mbar; 50 °C) und gleichzeitig durch Wasser ersetzt, so daß die Konzentration der Lösung konstant bleibt. Wenn die Kopftemperatur ca. 50 °C beträgt und das Kopfprodukt nur noch Wasser enthält, wird die Destillation beendet; das Produkt wird dann mit Wasser auf ein Gewicht von 2262 g eingestellt.

20

Hiermit werden die gleichen guten Ergebnisse wie in den Beispielen 1 und 2 erhalten.

Beispiel 4:

Auch mit folgender Rezeptur wird eine organopolysiloxanhaltige Zusammensetzung erhalten, die sich für die Herstellung eines Kaltendvergütungsmittels für die erste Schicht und/oder für die  
5 zweite Schicht eignet, wobei die gleichen guten Ergebnisse wie in den vorherigen Beispielen erhalten werden.

304,3 g 3-Aminopropyltriethoxysilan (1,376 mol) werden zusammen mit 101,1 g Methyltriethoxysilan (0,568 mol) in einem heizbaren Rührreaktor (Innenthermometer,  
10 Dosiervorrichtung über Tauchrohr, Destilliervorrichtung, Anschluß an Vakuumpumpe) vorgelegt. Anschließend werden 608,5 g H<sub>2</sub>O (33,8 mol), davon die ersten 50 g sehr langsam (exotherme Hydrolyse), eindosiert, so daß eine Temperatur von 50 - 55 °C erreicht wird. Zum Ende der Hydrolysereaktion sinkt die Temperatur; durch Einstellen der Heizung ist möglichst rasch wieder auf 55 °C zu thermostatisieren. Es wird noch 2 Stunden gerührt und danach das  
15 entstandene EtOH bei einem Vakuum von 135 mbar abdestilliert. Dabei darf eine Sumpftemperatur von 75 °C nicht überschritten werden. Nach Abnahme von ca. 50 g Destillat ergänzt man mit 50 g H<sub>2</sub>O. Bei 100 g Abnahme wird eine Destillatsprobe genommen und GC-analytisch untersucht. Aus der GC-Verteilung von H<sub>2</sub>O und EtOH sowie aus dem abgenommenen Volumen wird die zu ergänzende Menge an H<sub>2</sub>O bestimmt. Nach jeder weiteren  
20 Abnahme von 100 g Destillat wird eine Probenanalyse vorgenommen, das fehlende Volumen mit H<sub>2</sub>O ergänzt und die abdestillierte Menge an EtOH bestimmt. Das Ende der Destillation bei 75 °C Sumpftemperatur ist zugleich das Ende der Reaktion [Abnahmemengen: ca. 265 g EtOH (5,8 mol) sowie ca. 95 g H<sub>2</sub>O (5,3 mol); zur Ergänzung benötigtes H<sub>2</sub>O: ca. 350 g (19,4 mol)]. Der verbliebene Sumpf wird durch weitere Zugabe von H<sub>2</sub>O auf die ursprünglich vor der Destillation  
25 vorhandene Masse eingestellt.

Beispiel 5:

30 Auch mit folgender Rezeptur wird eine organopolysiloxanhaltige Zusammensetzung erhalten, die sich für die Herstellung eines Kaltendvergütungsmittels für die erste Schicht und/oder für die zweite Schicht eignet, wobei die gleichen guten Ergebnisse wie in den vorherigen Beispielen erhalten werden.

708 g 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan (3,0 mol) werden in einem beheizbaren Rührreaktor (Innenthermometer, Dosiervorrichtung über Tauchrohr, Destilliervorrichtung, Anschluß an Vakuumpumpe) vorgelegt. 162 g  $\text{H}_2\text{O}$  (9,0 mol; 3,0 mol/mol 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan) und 3,5 g  $\text{HCOOH}$  (85%ig) werden gemischt und innerhalb  
5 von 20 min zugegeben. Dabei steigt die Temperatur von 20 °C auf 35 °C an. Das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden bei 60 °C gerührt. Danach wird der Hydrolysealkohol bei einem Druck von 300 - 133 mbar und einer Sumpftemperatur von 40 - 50 °C abdestilliert und durch  $\text{H}_2\text{O}$  [(ca. 500 g (27,8 mol))] ersetzt.

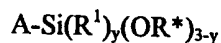
Wenn die Kopftemperatur ca. 50 °C beträgt und das Kopfprodukt nur noch  $\text{H}_2\text{O}$  enthält, wird  
10 die Destillation beendet und das Produkt mit  $\text{H}_2\text{O}$  [ca. 825 g (45,8 mol)] auf ein Gewicht von 1770 g eingestellt.

**Patentansprüche:**

1. Verfahren zur Herstellung oberflächenversiegelter Hohlglasbehälter, wobei im  
 5 Herstellungsprozeß im Bereich des Austritts des Kühlofens, der einer Maschine zur  
 Herstellung von Hohlglasbehältern nachgeordnet ist, eine Beschichtung der  
 Hohlglasbehälter mittels eines wasserbasierenden Kaltendvergütungsmittels erfolgt, das ein  
 Trialkoxysilan, ein Dialkoxysilan und/oder ein Tetraalkoxysilan beziehungsweise deren  
 Hydrolyse- und/oder Kondensationsprodukte enthält,  
 dadurch gekennzeichnet,  
 10 daß auf diese erste Schicht anschließend eine zweite Schicht eines wasserbasierenden  
 Kaltendvergütungsmittels aufgebracht wird, das folgende Komponenten enthält:

I. Eine wasserbasierende organopolysiloxanhaltige Zusammensetzung, hergestellt aus

a) Q Molen eine funktionelle Gruppe tragender Alkoxysilane der allgemeinen Formel

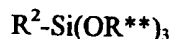


I

und

b) M Molen Alkoxysilane, ausgewählt aus

α) Trialkoxysilanen der allgemeinen Formel



II

und/oder

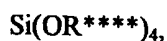
β) Dialkoxysilanen der allgemeinen Formel



III

und/oder

γ) Tetraalkoxysilanen der allgemeinen Formel



IV

wobei A einen Substituenten bedeutet, der mindestens eine direkt oder über einen  
 aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit Silicium verbundene Amino-,  
 Alkylamino-, Dialkylamino-, Amido-, Epoxy-, Acryloxy-, Methacryloxy-, Cyano-,  
 Isocyanato-, Ureido-, Thiocyanato-, Mercapto-, Sulfan- oder Halogengruppe besitzt,

R<sup>1</sup> = Methyl, Ethyl oder A (wie vorstehend definiert),

y = 0 oder 1,

R\*, R\*\*, R\*\*\* und R\*\*\*\* sind unabhängig voneinander eine Alkylgruppe mit 1 bis 8

C-Atomen oder eine entsprechende Alkylgruppe, die mit einem

Alkyl[(poly)ethylenglykol]-Rest substituiert ist,

$R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  sind unabhängig voneinander eine Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl- oder aromatische Gruppe mit jeweils maximal 18 C-Atomen oder eine derartige Gruppe, die teil- oder perfluoriert und/oder mit Alkyloxy- und/oder mit Aryloxygruppen substituiert ist,

im molaren Verhältnis  $0 \leq M/Q \leq 20$ ,

II. Eine siliciumfreie Komponente, ausgewählt aus

- a) einem Wachs und/oder
- b) einem partiellen Fettsäureester und/oder
- c) einer Fettsäure und/oder
- d) einem Tensid;

weiterhin gekennzeichnet dadurch, daß das wasserbasierende Kaltendvergiftungsmittel einen Trockensubstanzanteil von 0,1 bis 10 Gew.-% besitzt, wobei, bezogen auf Trockensubstanzen, das Gewichtsverhältnis der organopolysiloxanhaltigen Zusammensetzung (Komponente I) zur siliciumfreien Komponente II 0,05 : 1 bis 20 : 1 beträgt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im Gemisch der Silane I bis IV durchschnittlich mindestens 2,4 Alkoxygruppen  $OR^*$ ,  $OR^{**}$ ,  $OR^{***}$  bzw.  $OR^{****}$  pro Siliciumatom enthalten sind.

3. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserbasierende organopolysiloxanhaltige Zusammensetzung hergestellt wird durch Mischen der Silanzusammensetzung gemäß den allgemeinen Formeln I bis IV mit Wasser und Stehenlassen bei Raumtemperatur über mindestens 3 Stunden.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet,



daß die wasserbasierende organopolysiloxanhaltige Zusammensetzung hergestellt wird durch Versetzen der Silanzusammensetzung gemäß den allgemeinen Formeln I bis IV mit 0,5 bis 30 Molen Wasser pro Mol der eingesetzten Alkoxysilane und Entfernen des bei der Umsetzung entstandenen Alkohols durch Destillation.

5

5. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkoxysilane der Formeln II bis IV und die funktionellen Alkoxysilane der Formel I miteinander im Verhältnis  $0 \leq M/Q \leq 12$  stehen.

10

6. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkoxysilane der Formeln II bis IV und die funktionellen Alkoxysilane der Formel I miteinander im Verhältnis  $0,02 \leq M/Q \leq 7$  stehen.

15

7. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkoxysilane der Formeln II bis IV und die funktionellen Alkoxysilane der Formel I miteinander im Verhältnis  $0,1 \leq M/Q \leq 4$  stehen.

20

8. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächen der frisch hergestellten Hohlglasbehälter mit einer Heißendvergütung versehen sind.

25

9. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Wachs als wäßrige Dispersion eingesetzt wird.

30

10. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendeten Beschichtungsmittel bis zu 10 Gew.-% organische Cosolventien enthalten.

11. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das für die zweite Schicht verwendete Beschichtungsmittel ein wäßriges System mit  
einem Trockensubstanzanteil von 0,1 bis 8 Gew.-% ist.

5

12. Verfahren gemäß Anspruch 11,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß der Trockensubstanzanteil 0,2 bis 5 Gew.-% beträgt.

10 13. Verfahren gemäß Anspruch 11,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß der Trockensubstanzanteil 0,5 bis 3 Gew.-% beträgt.

14. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß, bezogen auf Trockensubstanzen, das Gewichtsverhältnis der organopolysiloxanhaltigen  
Zusammensetzung I zur siliciumfreien Komponente II 0,05 : 1 bis 5 : 1 beträgt.

15 15. Verfahren gemäß Anspruch 14,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das Gewichtsverhältnis 0,1 : 1 bis 2 : 1 beträgt.

16. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die organopolysiloxanhaltige Zusammensetzung im Beschichtungsmittel, das für die  
zweite Schicht verwendet wird, zu maximal 5 Gew.-% enthalten ist.

17. Verfahren gemäß Anspruch 16,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die organopolysiloxanhaltige Zusammensetzung im Beschichtungsmittel zu 0,03 bis 2  
Gew.-% enthalten ist.

18. Verfahren gemäß Anspruch 17,

dadurch gekennzeichnet,  
daß die organopolysiloxanhaltige Zusammensetzung im Beschichtungsmittel zu 0,05 bis 1 Gew.-% enthalten ist.

- 5 19. Verfahren gemäß Anspruch 18,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die organopolysiloxanhaltige Zusammensetzung im Beschichtungsmittel zu 0,1 bis weniger als 1 Gew.-% enthalten ist.
- 10 20. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Temperatur der Glasoberfläche beim Auftragen der Kaltendvergütungsmittel im Bereich von 30 bis 150 °C liegt.
- 15 21. Verfahren gemäß Anspruch 20,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Temperatur der Glasoberfläche im Bereich von 70 bis 110 °C liegt.
- 20 22. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das Kaltendvergütungsmittel, das für die erste Schicht verwendet wird, ebenfalls eine wasserbasierende organopolysiloxanhaltige Zusammensetzung enthält, wie sie durch einen der Ansprüche 1 bis 7 charakterisiert ist.
- 25 23. Hohlglasbehälter, hergestellt gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/EP 98/01838

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 C03C17/34 C03C17/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 513 690 A (ASAHI GLASS CO LTD) 19 November 1992 see claims	1-23
A	EP 0 437 902 A (TORAY INDUSTRIES) 24 July 1991 see claims	1-23
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 381 (C-464), 12 December 1987 & JP 62 153147 A (TORAY IND INC), 8 July 1987, see abstract	1-23
A	EP 0 011 519 A (DUCO SA ; EMBALLAGE STE GLE POUR (FR)) 28 May 1980 see page 2, line 9 - page 4, line 13	1-23

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 July 1998

Date of mailing of the international search report

21/07/1998

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Bommel, L

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP 98/01838

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0513690 A	19-11-1992	JP 4342740 A	30-11-1992
		JP 4342443 A	27-11-1992
		JP 4341379 A	27-11-1992
		JP 4342444 A	27-11-1992
		JP 5279499 A	26-10-1993
		DE 69217574 D	03-04-1997
		DE 69217574 T	12-06-1997
		EP 0759413 A	26-02-1997
		US 5464704 A	07-11-1995
		US 5645939 A	08-07-1997
		US 5314731 A	24-05-1994
EP 0437902 A	24-07-1991	AU 631392 B	26-11-1992
		AU 4794590 A	18-07-1991
		DE 69021356 D	07-09-1995
		DE 69021356 T	21-03-1996
		US 5134021 A	28-07-1992
EP 0011519 A	28-05-1980	FR 2439166 A	16-05-1980
		AT 1380 T	15-08-1982
		BR 7906685 A	24-06-1980
		JP 1241845 C	26-11-1984
		JP 55100242 A	31-07-1980
		JP 59013454 B	29-03-1984
		US 4304802 A	08-12-1981

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 98/01838

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C03C17/34 C03C17/42

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 C03C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 513 690 A (ASAHI GLASS CO LTD) 19. November 1992 siehe Ansprüche	1-23
A	EP 0 437 902 A (TORAY INDUSTRIES) 24. Juli 1991 siehe Ansprüche	1-23
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 381 (C-464), 12. Dezember 1987 & JP 62 153147 A (TORAY IND INC), 8. Juli 1987, siehe Zusammenfassung	1-23
A	EP 0 011 519 A (DUCO SA ; EMBALLAGE STE GLE POUR (FR)) 28. Mai 1980 siehe Seite 2, Zeile 9 - Seite 4, Zeile 13	1-23

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benützung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. Juli 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

21/07/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Bommel, L

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/01838

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0513690 A	19-11-1992	JP 4342740 A	30-11-1992
		JP 4342443 A	27-11-1992
		JP 4341379 A	27-11-1992
		JP 4342444 A	27-11-1992
		JP 5279499 A	26-10-1993
		DE 69217574 D	03-04-1997
		DE 69217574 T	12-06-1997
		EP 0759413 A	26-02-1997
		US 5464704 A	07-11-1995
		US 5645939 A	08-07-1997
		US 5314731 A	24-05-1994
EP 0437902 A	24-07-1991	AU 631392 B	26-11-1992
		AU 4794590 A	18-07-1991
		DE 69021356 D	07-09-1995
		DE 69021356 T	21-03-1996
		US 5134021 A	28-07-1992
EP 0011519 A	28-05-1980	FR 2439166 A	16-05-1980
		AT 1380 T	15-08-1982
		BR 7906685 A	24-06-1980
		JP 1241845 C	26-11-1984
		JP 55100242 A	31-07-1980
		JP 59013454 B	29-03-1984
		US 4304802 A	08-12-1981